

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53—149281

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 32 B 27/16  
C 08 J 7/04

識別記号

⑥日本分類  
25(9) A 0  
25(5) K 111

庁内整理番号  
7166—4F  
7415—4F

④公開 昭和53年(1978)12月26日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

④親水性被膜積層体

②特 願 昭52—63942

②出 願 昭52(1977)6月2日

⑦発 明 者 岡庭宏

八王子市長沼町981—50

同 谷田部俊明

日野市東豊田3—7—1

⑦発 明 者 米村有民

日野市平山3—18—5

同 伊藤邦男

日野市豊田2—27—1

⑦出 願 人 帝人株式会社

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑦代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 書

1. 発明の名称

親水性被膜積層体

2. 特許請求の範囲

チタンのテトラアルコキシドの加水分解生成物に紫外線を照射して親水化した被膜を基板上に有することを特徴とする親水性被膜積層体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、親水性被膜積層体に関する。さらに詳しくは、チタンのテトラアルコキシドの加水分解生成物に紫外線を照射して親水化した親水性被膜を基板上に設けた積層体に関する。

チタンのテトラアルコキシドの加水分解生成物は、一般に加水分解の進行の程度にもよるが、親水性を示すといわれている。すなわち、チタンのテトラアルコキシドを織物製品、皮革、金属などの種々の基材上に被覆したものは、空気中の水分により加水分解をうけ、被覆を縮重合生成物からなる被覆を形成する。該被覆は優れた

た親水性を示すことから前記基材の撥水剤として利用されていることは周知である。

しかるに、本発明は該縮重合生成物に紫外線を照射すれば驚くべきことにその照射部が親水化することを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明はチタンのテトラアルコキシドの加水分解生成物に紫外線を照射して親水化した被膜を基板上に有することを特徴とする親水性被膜積層体である。

本発明に用いられるチタンのテトラアルコキシドは(1)式のごとき一般式であらわされる。



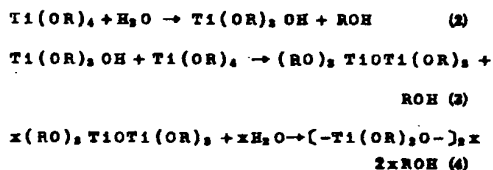
但し、式中のRは炭素数1～36のアルキル基で、 $-\text{OH}_2$ 、 $-\text{O}_2\text{H}_2$ 、 $n-\text{O}_2\text{H}_7$ 、 $n-\text{O}_2\text{H}_9$ 、 $180-\text{O}_2\text{H}_9$ 、 $n-\text{O}_2\text{H}_{13}$ 、 $180-\text{O}_2\text{H}_{17}$ 等が好ましくあげられる。

紫外線照射は、通常前記加水分解生成物を基板上に設けて行なうが、該チタンテトラアルコキシドを、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコ

ール等のアルコール類、ベンゼンヘキサン等の芳香族炭化水素類などの溶剤あるいは混合溶剤中に数重量％程度溶解せしめたものを、スプレー法やワイヤーコーター、ドフターブレイド、グラビヤコーターなどで基板上に塗布せしめ、室温で加水分解反応を行なう。また、必要があれば脱溶剤速度を促進するため加熱してもよい。

また、チタンのテトラアルコキシド蒸気と水蒸気との反応いわゆる化学気相分解法などを用いることも可能である。

このようにして形成されるチタンのテトラアルコキシドの加水分解反応物は、その加水分解の程度により種々の組成物になるといわれている。例えばチタンのテトラアルコキシドの場合以下の(3)～(5)式のようになる。

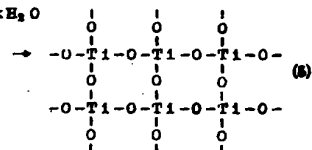


用いて該加水分解生成物に照射してよい。照射時間は紫外線の強度にもよるが、 $6\text{ mW/cm}^2$  (オフ製作所製UVメーター、感光波長域300～400nm)の照射エネルギーの場合、30秒程度の照射から効果を見出し、一般には5分を越えれば、その効果は飽和する。

本発明は、従来撥水性を示すといわれているチタンのテトラアルコキシドの加水分解生成物に紫外線を照射すると照射部が親水性化するという現象を見出したことに基づき、本発明の被覆体の利用としては以下のものが例示される。

- (1) 基板の地合を損なうことなしに、撥水性表面を親水性化することができる。
- (2) ポリエステルフィルムなどのような撥水性表面を簡単に親水性化できぬり防止性、接着性、印刷適性などを向上せしめることができる。
- (3) 画像情報に対応して撥水性部と親水性部を作ることができるから、インク現像による画像情報の固定や平版印刷版として利用できる。

特開昭53-149281(2)



(2)～(5)式に示した加水分解生成物は基板上に高々数1000Å以下の厚さに形成されている。このような薄層状の該加水分解生成物が紫外線に照射された場合、何故その部分が親水性化するかの詳細は不明である。

しかし、例えば該加水分解生成物中に存在している酸化チタンが未反応のアルキル基またはアリール基の光酸化反応の増感剤として作用し該加水分解生成物に化学的、物理的変化をもたらしたものと推定される。

また、本発明に用いられる基板には合成高分子、金属、および各種無機材料およびまたはそれらの複合体からなる成形品が適宜その使用目的に応じて利用される。

紫外線照射は、簡単に例えば各種水銀灯を

- (4) 各種金属薄膜上に設けたフォトリソスト膜として利用でき、任意の形状の金属薄膜を形成できる。

次に本発明の実施例を示す。

#### 実施例1

テトラノールアルルチタネート(以下TBTと略す)の単量体、4量体および10量体をそれぞれヘキサンとイソプロピルアルコールとの混合溶剤(重量混合比1:3)中に3重量％になるように溶解させた。

このTBT溶液を厚さ75μmのポリエステルフィルム上にφ5、φ10のワイヤーコーターで塗布し、表1に示すような条件でTBTの加水分解生成物薄膜を得た。

次に、該薄膜を400W低圧水銀燈(照射面の光エネルギー6mW/cm<sup>2</sup>)で表1に示した条件で紫外線に照射した。照射後未照射部と照射部について脱イオン水を用いて、それぞれの部分の接触角を測定した結果を表1に示した。

表1 TBT加水分解生成物の接触角(度)

TBT 被膜厚さ (Å)	TBTの 加水分解 条件	UV 照射時 間(分)	TBT加水分解生成物の接触角(度)					
			単量体		4量体		10量体	
			未照射部	照射部	未照射部	照射部	未照射部	照射部
φ5 パーコーター (約300Å)	風乾	1		18°		30°		26°
		3	47°	11°	72°	15°	63°	10°
		5		5°		15°		8°
	風乾後 110°C 3分	1		36°		30°		28°
		3	50°	10°	65°	8°	61°	15°
		5		8°		7°		10°
φ10 パーコーター (約300Å)	風乾	1		21°		46°		22°
		3	46°	15°	76°	39°	53°	11°
		5		4°		12°		9°
	風乾後 110°C 3分	1		21°		25°		26°
		3	56°	11°	60°	9°	58°	14°
		5		9°		3°		7°

第1表から明らかなごとく、紫外線の未照射部の水の接触角は少なくとも45以上あるが、照射部は照射時間に対応して接触角が小さくなり、5分間照射すると、 $\leq 10^\circ$ 以下になり顕著な効果を有した親水性被膜となった。

表2 TPT加水分解生成物の接触角(度)

TPT被膜 厚さ(Å)	TPTの 加水分解 条件	UV照射 時間(分)	TPT加水分解生成物の接触角(度)	
			未照射部	照射部
φ5パーコーター (約150Å)	風乾	1		35°
		3	47°	12°
		5		10°
φ5パーコーター (約300Å)	風乾	1		30°
		3	37°	15°
		5		7°

第2表から明らかなごとく、紫外線の未照射部の水の接触角は少なくとも37°以上あるが、照射部は照射時間に対応して接触角が小さくなり、5分間照射すると $10^\circ$ 以下になり顕著な効果を有した親水性被膜となった。

特許出願人 帝国化学株式会社

代理人 弁護士 前田 純

## 実施例2

テトライソプロピルチタネート(以下TPTと略す)の単量体をヘキサンとイソプロピルアルコールの混合溶剤(重量混合比1:3)中に3重量%になるように溶解させた。

このTPT溶液を厚さ75μmのポリエステルフィルム上にφ3、φ5のワイヤーパーコーターで塗布し、表2に示した条件でTPTの加水分解生成物被膜を得た。

次に、該被膜を400W低圧水銀燈(照射面の光エネルギー6mW/cm<sup>2</sup>)で表2に示した条件で紫外線を照射した。照射後未照射部と照射部について脱付イオン水を用いてそれぞれの部分の接触角を測定した結果を表2に示した。